

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063452

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C08F290/06
C08F230/02
C09J175/14
C09J201/10
H01L 21/52

(21)Application number : 10-236712

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1998

(72)Inventor : ANDO KATSUTOSHI

(54) INSULATING DIE ATTACH PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an insulating die attach paste excellent in quick curability, heat resistance, and moisture resistance of adhesion by compounding a specific urethane di(meth)acrylate, a di(meth)acrylate, a phosphoric acid group-contg. (meth)acrylate, an alicyclic epoxidized alkoxysilane, an org. peroxide and/or an azo compd., and an insulating filler.

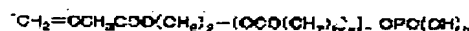
SOLUTION: This paste comprises (A) a urethane di(meth)acrylate obtd. by reacting a hydroxyalkyl(meth)acrylic acid, a polyalkylene glycol, and a diisocyanate, (B) a di(meth)acrylate of formula I, (C) a phosphoric-acid-group-contg. (meth)acrylate of formula II or III, (D) an alicyclic epoxidized alkoxysilane, (E) an org. peroxide and/or an azo compd., and (F) an insulating filler in such wt. ratios that: $0.1 \leq A/B \leq 5$, $0.001 \leq (C+D)/(A+B) \leq 0.05$, $0.1 \leq C/D \leq 10$, $0.01 \leq E/(A+B) \leq 0.05$ and $0.10 \leq F/(A+B+C+D) \leq 0.80$.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3705529

[Date of registration] 05.08.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-63452
(P2000-63452A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000. 2. 29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	4 J 0 2 7
230/02		230/02	4 J 0 4 0
C 0 9 J 175/14		C 0 9 J 175/14	4 J 1 0 0
201/10		201/10	5 F 0 4 7
H 0 1 L 21/52		H 0 1 L 21/52	E
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-236712

(22) 出願日 平成10年8月24日 (1998. 8. 24)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 安藤 克利

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁性ダイアタッチペースト

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、アクリレート樹脂を用い、速硬化性、耐熱性、有機基板に対する耐湿接着性に優れた絶縁性ダイアタッチペーストの開発を試みたものである。

【解決手段】 下記 (A) ~ (F) を必須成分とするダイアタッチペースト。

(A) ヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸、ポリアルキレングリコール、及びジイソシアネートを反応させて得られるウレタンジアクリレートまたはメタクリレート、(B) ジアクリレート及び／又はジメタクリレート (C) リン酸基含有アクリレート及び／又はリン酸基含有メタクリレート、(D) 脂環式エポキシ基を有するアルコキシシラン、(E) 有機過酸化物及び／又はアゾ化合物、及び (F) 絶縁性フィラー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(F)を必須成分とし、それぞれの重量比が[a]～[f]で表される絶縁性ダイアタッチペースト。

(A) ヒドロキシアリルアクリル酸又はメタクリル酸、ポリアルキレングリコール、及びジイソシアネートを反応させて得られるウレタンジアクリレートまたはメタクリレート、(B) 一般式(1)で示されるジアクリ*



(式中、 R_1 : H又は CH_3

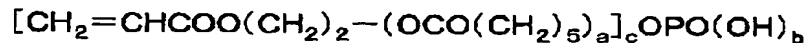
R_2 : 脂環族及び／又は芳香族基を含み、

炭素数10以上の置換基)

* レート及び／又はジメタクリレート (C) 一般式(2)で示されるリン酸基含有アクリレート及び／又は一般式(3)で示されるリン酸基含有メタクリレート、(D) 脂環式エポキシ基を有するアルコキシシラン、(E) 有機過酸化物及び／又はアゾ化合物、及び(F) 絶縁性フィラー。

【化1】

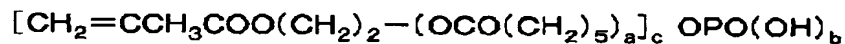
【化2】



(2)

(式(2)中、a: 0又は1、 b: 0又は1、 c: 0又は1、 b+c=3)

【化3】



(3)

(式(3)中、a: 0又は1、 b: 0又は1、 c: 0又は1、 b+c=3)

[a] 0. $1 \leq A/B \leq 5$

[b] 0. $0.01 \leq (C+D)/(A+B) \leq 0.05$

[c] 0. $1 \leq C/D \leq 10$

[d] 0. $0.01 \leq E/(A+B) \leq 0.05$

[e] 0. $10 \leq F/(A+B+C+D+E+F) \leq 0.80$

【請求項2】 成分Fが平均粒径30 μm 以下のシリカフィラーである請求項1記載のダイアタッチペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する利用分野】本発明は、速硬化性及び耐湿接着性に優れた半導体接着用絶縁性ダイアタッチペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より半導体パッケージ組立工程において、半導体(ICチップ)をリードフレームに接着固定しワイヤーボンディング時のチップのズレを防止するためにダイアタッチペーストが用いられている。ダイアタッチペーストには半導体に蓄積する熱や静電気をリードフレームに逃すための導電性ペースト特に銀ペースト及び、それを必要としない絶縁性ペーストが存在するが、本発明は後者に関するものである。

【0003】従来より絶縁性ペーストはオープンにて温

度150～200℃で1～2時間以上の時間をかけて熱硬化させるのが常法となっており、エポキシ樹脂をベースレジンとした製品が多く市場に出されている。しかしながら、最近のコンピューター量産化や低コスト化に伴い生産性の向上が要求されるようになりつつあり、絶縁性ペーストにも速硬化性が要求されるようになった。この場合、オープン硬化では15分以内、熱盤硬化(インラインキュア)では1～2分がその開発ターゲットとなっている。

【0004】更に従来より、リードフレームの材質としては例えば42アロイや銅等(表面のメッキとして金、銀、ニッケル/パラジウム等)の金属が主流となっているが、最近ではコンピューターの高性能化のため、BGA(ボールグリッドアレイ)パッケージがさかんに用いられるようになってきている。そのため、チップ(半導体)とソルダーレジスト(有機基板)との接着性がかなり重視されるようになってきている。この場合、おおよ

そ温度150℃～175℃で15分以内の硬化が要求されるため、新しい材料の開発が必要となっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アクリレート樹脂を用い、速硬化性、耐熱性、有機基板に対する耐湿接着性に優れた絶縁性ダイアタッチペーストを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、下記

(A)～(F)を必須成分とし、それぞれの重量比が

[a]～[f]で表されるダイアタッチペーストである。

* (A) ヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸、ポリアルキレングリコール、及びジイソシアネートを反応させて得られるウレタンジアクリレートまたはメタクリレート、(B) 一般式(1)で示されるジアクリレート及び/又はジメタクリレート

(C) 一般式(2)で示されるリン酸基含有アクリレート及び/又は一般式(3)で示されるリン酸基含有メタクリレート、(D) 脂環式エポキシ基を有するアルコキシシラン、(E) 有機過酸化物及び/又はアゾ化合物、及び(F) 絶縁性フィラー。

【0007】

【化1】

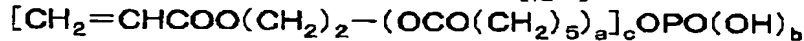


(式中、 R_1 : H又は CH_3

R_2 : 脂環族及び/又は芳香族基を含み、炭素数10以上の置換基)

【0008】

※ ※ 【化2】

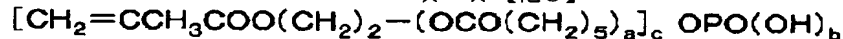


(2)

(式(2)中、 a : 0又は1、 b : 0又は1、 c : 0又は1、 $b+c=3$)

【0009】

★ ★ 【化3】



(3)

(式(3)中、 a : 0又は1、 b : 0又は1、 c : 0又は1、 $b+c=3$)

【0010】

[a] $0.1 \leq A/B \leq 5$

[b] $0.001 \leq (C+D)/(A+B) \leq 0.05$

[c] $0.1 \leq C/D \leq 10$

[d] $0.001 \leq E/(A+B) \leq 0.05$

[e] $0.10 \leq F/(A+B+C+D+E+F) \leq 0.80$

【0011】

【発明の実態の形態】本発明に用いられるウレタンジアクリレート又はウレタンジメタクリレート(成分A)は常法によりヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸、アルキレングリコール、ジイソシアネートの反応により合成される。

【0012】ヒドロキシアルキルアクリル酸又はメタクリル酸の例としては2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートがある。アルキレングリコールの例としてはプロピレングリコールやテトラメチレングリコール等がある。又、ジイソシアネートの例としては

ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート及びその水素添加物等がある。

【0013】成分Bの一般式(1)で示されるジアクリレート及び/又はジメタクリレートの例としては、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0014】成分Aと成分Bの配合比は $0.1 \leq A/B \leq 5$ であることが必要である。 0.1 を下回るとペーストの硬化収縮が激しくなり、チップの反りや剥離を生じる。逆に 5 を上回ると接着強度が低下し、粘度が著しく上昇する。

【0015】次に、成分Cの一般式(2)で示されるリン酸基含有アクリレート及び／又は一般式(3)で示されるリン酸基含有メタクリレートは、カップリング剤として機能するものである。次に、脂環式エポキシ基を有するアルコキシシランとは例えば、信越化学工業(株)・製、KBM-303等が知られている。成分Cと成分Dの総添加量は成分A及び成分Bの総重量に対して $0.001 \leq (C+D) / (A+B) \leq 0.05$ であることが好ましい。0.001を下回ると接着性に効果を示さず、0.05より多いと成分Cと成分Dの反応に伴い粘度が著しく上昇するとともに接着性がかえって低下する。

【0016】本発明において成分Cと成分Dは必須成分であり一方が欠けても本発明を具現する事はできない。その構成比は $0.1 \leq C/D \leq 10$ が好ましい。0.1を下回るとアルコキシシランの濃度が低くなり接着界面への効果が低下する。また10を越えるとリン酸基濃度が高くなり必要以上に接着界面に作用し接着性を低下させてしまう。

【0017】成分C及び成分Dの作用としてはは両者が混合することにより、脂環式エポキシが重合し、側鎖にアルコキシシランがあるオリゴマーが生成し、界面への接着が強固になると推定される。

【0018】次に有機過酸化物の例としては、キュミルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、ビス(4-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサネート等があり、アゾ化合物の例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)等がある。

【0019】これら有機過酸化物及び／又はアゾ化合物は単独あるいは硬化性を制御するため2種類以上を混合*

実施例1

ヒドロキシエチルアクリレート、テトラメチレングリコール、イソフォロンジイソシアネートを反応させて得られるウレタンジアクリレート(東亜合成(株)・製、アロニックスM-1600) 50重量部

ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート(共栄社化学(株)・製、DCP-A) 100重量部

リン酸基含有メタクリレート(日本化薬(株)、KAYAMER, PM-21)

1重量部

*して用いることもできる。更に、樹脂の保存性を向上するために各種重合禁止剤を予め添加しておくことも可能である。

【0020】これら有機過酸化物及び／又はアゾ化合物の添加量としては $0.001 \leq E / (A+B) \leq 0.05$ であることが好ましい。0.001より少ないと硬化速度が遅くなり、0.05より多いと有機過酸化物及び／又はアゾ化合物同士の反応等により接着強度が低下したり、ペーストのポットライフが悪くなり好ましくない。

【0021】次に絶縁性フィラーの例としては、シリカ、アルミナ、窒化アルミ、ポリイミド等があり、一般的にはシリカを使用する。平均粒径としては、 $30 \mu m$ 以下のものが好ましい。平均粒径が $30 \mu m$ より大きいと接着剤層の厚みが制御しにくく好ましくない。添加量としては、全ペーストに対し10重量%から80重量%の範囲であることが好ましい。10%に満たない場合や80%を超える場合、塗布作業性において好ましくない。

【0022】本発明における樹脂ペーストは必要により反応性希釈剤、溶剤、消泡剤、界面活性剤、チキソ調整剤、エラストマー等の添加剤を用いることができる。

【0023】本発明者は、アクリレート樹脂を用いることにより、従来のエポキシ樹脂系に比較して硬化反応速度を著しく速くすることに成功した。更に有機基板との密着性及び有機基板との線膨張率差を低減するために柔軟なウレタンアクリレート樹脂を混合した。またこのアクリレート樹脂系において、絶縁ペーストは銀ペーストに比較すると弾性率が著しく低下するため接着強度が得られないという現象が観測されたが、反応性希釈剤としてかさ高い置換基を有する二官能(メタ)アクリレートを用いることにより架橋密度を増すことでその現象を妨げた(この場合、かさ高い置換基の役割は、耐熱性の向上、硬化収縮の軽減等である)。カップリング剤としてはリン酸系カップリング剤(成分C)及び脂環式エポキシ基含有カップリング剤(成分D)を混合することが重要となる。これはおそらく成分Cのリン酸基により成分Dの脂環式エポキシ基が開環し、その際の生成物が接着性向上に関与しているのではないかと考えられる。

【0024】以下本発明を実施例で具体的に説明する。

【0025】

【実施例】

脂環式エポキシアルコキシシラン（信越化学工業(株)、KBM-303）

0.5重量部

有機過酸化物開始剤（日本油脂(株)、パーヘキサ3M）

1.1重量部

【0026】上記原料を全て添加後、直ちに再び3本ロールにて混練、得られた溶液（ワニスという）40重量部に対して、シリカフィラー（電気化学工業（株）・製、FB-30、平均粒径6 μ m）40重量部及びシリカフィラー（（株）アドマテックス・製、SO-25R、平均粒径0.5 μ m）20重量部を混合し、再度3本ロールにて分散混練する。続いて真空中脱泡処理をして絶縁性ダイアタッチペーストを得た。

【0027】得られたペーストの粘度は、E型回転粘度計を用いて2.5rpmでの値を測定した。更に有機基板上に得られた銀ペーストを塗布後6mm角のチップをマウントし、熱盤上（170℃、120秒）及びオープン内（150℃15分）にて硬化させた。但し、この場合有機基板としてビスマレイミドートリアジン（BT）レジン製基板上にソルダーレジスト（太陽インキ社・製、PSR-4000/CA-40）を形成したものを

【0028】更に、オープンにて硬化したサンプルを吸湿処理（温度85℃/湿度85%/72時間）させた後の接着（熱時）強度も併せて測定した。これは半導体パッケージの長期信頼性の指標となるものであり、接着強度の低下が少ないほど良好とされている。

【0029】また、実際にワイヤーボンディングシミュレーションを行った後のチップの剥離状況を超音波探傷機を用いて観測した。その剥離の有無を表中に示す。結果として実施例に示す処方（配合比率）にて調製したペーストはオープン/熱盤硬化ともに十分な接着強度を示し、ワイヤーボンディングによるチップの剥離は全く観測されなかった。従って、半導体パッケージとしての信頼性の高いものである。

【0030】実施例2～5、比較例1～6

表中に示した組成にした以外は実施例1と全く同様にして絶縁性ペーストの作製及び評価を行った。

【0031】

【表1】

10

20

組 成 (重 量 部)	記号	実施例1					実施例2					実施例3					実施例4					実施例5											
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(E)	(F)	(F)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(E)	(F)	(F)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(E)	(F)	(F)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(E)	(F)	(F)
ウレタンアクリレート1	(A)								13	19	13	19	13	19	13	19																	
ジアクリレート1	(B)								26	20	26	20	26	20	26	20																	
成分C	(C)								0.26	0.26	0.26	0.26	0.52	0.26	0.52	0.26																	
成分D	(D)								0.13	0.13	0.13	0.13	0.52	0.13	0.52	0.13																	
重合開始剤1	(E)								0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29																	
重合開始剤2	(E)																																
シリカ1	(F)								40	40	40	40	40	40	40	40																	
シリカ2	(F)								20	20	20	20	20	20	20	20																	
(A)/(B)									0.50	0.95	0.95	0.50	0.50	0.95	0.50	0.95																	
[(C)+(D)]/[(A)+(B)]									0.010	0.010	0.010	0.026	0.026	0.010	0.026	0.010																	
(C)/(D)									2	2	2	1	2	2	1	2																	
(E)/(A)+(B)									0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007																	
(F)/(A)+(B)+(C)+(D)+(E)+(F)									0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.43	0.60																	
ペースト粘度(PS)									150	242	242	232	133	165																			
有機基板に対する接着性(熱盤硬化)																																	
接着強度(kg/6X6mm)常温									38	30	30	35	37	35																			
接着強度(kg/6X6mm)200℃									8.8	7.9	7.9	8.0	8.9	8.2																			
有機基板に対する接着性(オーブン硬化)																																	
接着強度(kg/6X6mm)常温									45	37	37	39	42	43																			
接着強度(kg/6X6mm)200℃									12	9.5	9.5	10.0	11	11																			
接着強度(kg/6X6mm)200℃ (*1)									8.3	7.2	7.2	7.9	7.7	7.5																			
ワイヤーボンディング後の剥離									無し	無し	無し	無し	無し	無し																			
総合評価									○	○	○	○	○	○																			
		(* 1) 85℃,85%RH72時間後																															

(*1) 85℃,85%RH72時間後

組成(重量部)	記号	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ウレタンアクリレート1	(A)	38	1	13	13		13
ウレタンアクリレート2							
ジアクリレート1	(B)	1	38	26	26	13	
ジアクリレート2							
成分C	(C)	0.26	0.26	0.26	0	0.26	0.26
成分D	(D)	0.13	0.13	0	0.13	0.13	0.13
重合開始剤1	(E)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	
シリカ1	(F)	40	40	40	40	40	40
シリカ2	(F)	20	20	20	20	20	20
(A)/(B)		38	0.026	0.50	0.50	0.50	0.50
$[(C) \times (D)] / [(A) \times (B)]$		0.010	0.010	0.007	0.003	0.010	0.010
(C)/(D)		2	2	-	0	2	2
(E)/(A) × (B)		0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
(F)/(A) × (B) × (C) × (D) × (E) × (F)		0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
ペースト粘度(PS)		332	56	139	145	243	128
有機基板に対する接着性(熱硬化)							
接着強度(kg/6X6mm)常温		12	55	30	32	35	25
接着強度(kg/6X6mm)200℃		22	0.9	4.5	4.2	3.2	3.3
有機基板に対する接着性(オゾン硬化)							
接着強度(kg/6X6mm)常温		15	72	36	33	37	31
接着強度(kg/6X6mm)200℃		3.2	0.2	3.6	3.2	3.5	3.1
接着強度(kg/6X6mm)200℃(*1)		1.2	0.1	2.9	2.6	2.9	2.5
ワイヤボンドング後の剥離		有り	有り	有り	有り	有り	有り
総合評価		x	x	x	x	x	x

(*1) 85℃, 85%RH72時間後

【0033】表中の化合物の説明

ウレタンアクリレート1：ヒドロキシエチルアクリレート、テトラメチレングリコール、イソフォロンジイソシアネートから成るウレタンジアクリレート（東亜合成(株)・製、アロニックスM-1600）

ウレタンアクリレート2：ポリエステル構造を含有するウレタンジアクリレート（東亜合成(株)・製、アロニックスM-1100）

ジアクリレート1：ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート（共栄社化学(株)・製、ライトアクリレートDCP-A）

40 ジアクリレート2：1，6-ヘキサジオールジアクリレート（共栄社化学(株)・製、ライトアクリレート1，6HX-A）

成分C：一般式(3)においてa=1，b=1，c=2
成分D：脂環式エポキシ基含有アルコキシシラン（信越化学工業(株)・製、KBM-303）

重合開始剤1：1，1-ビス（t-ブチルパーオキシ）3，3，5-トリメチルシクロヘキサン（日本油脂(株)・製、パーヘキサ3M）

50 重合開始剤2：和光純薬工業(株)・製、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル

シリカ 1 : FB-30 (電気化学工業(株)・製、平均粒径 $6 \mu\text{m}$)

シリカ 2 : SO-25R ((株) アドマテックス・製、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$)

* 【0034】

【発明の効果】本発明により、速硬化性、耐熱性、有機基板に対する耐湿接着性に優れた絶縁性ダイアタッチペーストを得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AG04 AG09 AG12 AG14 AG23
AG24 AG27 BA02 BA16 BA19
CA10 CA14 CA15 CA18 CA29
CA36 CB03 CB09 CC02 CD09
4J040 FA151 FA152 FA161 FA162
FA212 FA291 FA292 GA02
HA306 HB14 HB41 HD35
JA05 KA03 KA42 LA05 LA07
NA20
4J100 AL08R AL09P AL66P AL66Q
BA03Q BA15R BA39P BA64R
BC02Q CA05 DA57 FA03
JA03 JA44
5F047 AA11 BA33 BB11